

О.Ю.Федоренко, Л.В.Присяжна, М.І.Рищенко, А.В.Токарев

## **КЛІНКЕРНІ КЕРАМІЧНІ ВИРОБИ З ВИКОРИСТАННЯМ БАЗАЛЬТОВИХ ТУФІВ**

### **Вступ**

Клінкерні керамічні матеріали, що відрізняються поєднанням цінних властивостей, довговічності та архітектурної виразності, є одними з основних у сучасному будівництві [1, 2]. Перед вітчизняними підприємствами-виробниками клінкерної кераміки разом зі збільшенням обсягів, гостро стоїть проблема поліпшення якості та розширення асортименту виробів для потреб будіндустрії. У зв'язку з дефіцитом якісної глинистої сировини дана проблема не може бути вирішена без застосування широко розповсюджених в природі некондиційних глин [3]. При цьому постає проблема підбору ефективних інтенсифікаторів спікання, використання яких дозволяє отримати якісні клінкерні матеріали без попереднього їх подрібнення, а отже без додаткових енергетичних витрат. Вирішення цієї проблеми можливо за рахунок використання відходів видобування гірських порід, які належать до основних, ультраосновних та лужних типів за існуючою петрохімічною класифікацією [4]. Такий підхід дозволить розширити сферу корисного використання вторинної сировини і знизити собівартість готової продукції.

Перспективним в цьому контексті є, на наш погляд, використання побічних продуктів, що утворюються при видобуванні базальтів та базальтових туфів, що розповсюджені в південно-східній частині Донбасу, Полтавщині, Закарпатті та Прикарпатті, а також в Криму. За своєю природою базальтовий туф є вулканітовою осадовою породою, яка утворилася в результаті цементації попелу, шлаків і інших вивержень. Базальти і туфи знайшли застосування у виробництві стінних блоків, легких заповнювачів бетонів, піноскла, і інших силікатних матеріалів. Про ефективність їх використання для інтенсифікації спікання керамічних матеріалів свідчать результати досліджень [5-7], що проводились наприкінці минулого сторіччя. Цікавість представляє вивчення можливості застосування цих матеріалів як активаторів спікання композицій на основі некондиційної глинистої сировини, яка нездатна самотійно утворювати матеріал з високим рівнем спікання.

### **Експериментальна частина**

На попередньому етапі досліджень визначено склад та кераміко-технологічні властивості глинистої сировини північно-східної частини Верхньосируватського родовища Сумської

області, що експлуатується ТЗОВ «Керамейя» [8]. Встановлено, що досліджувані глини відносяться до кислої сировини ( $\text{Al}_2\text{O}_3=10\div14$  мас. %) з високим вмістом барвних оксидів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,52\div6,33$  мас.%,  $\text{TiO}_2 = 0,72\div0,93$  мас.%). За мінеральним складом вони є полімінеральними з переважним вмістом амезиту і хлориту. Для строкатої глини і суглинків відзначено присутність монтморилоніту. Дослідження властивостей глинистої сировини показало, що всі матеріали є помірно пластичними ( $8,5\div12,5$ ), чутливими до сушіння ( $63\div73$  с за методом Чижського) і за існуючою класифікацією належать до неспікливої легкоплавкої глинистої сировини [9]. Останній фактор обумовлює необхідність використання флюсуючих добавок для інтенсифікації спікання клінкерних мас на основі вказаних глин. Які такі в даній роботі досліджували базальтові туфи та відходи, що утворюються при видобуванні порід Берестовецького родовища Рівненської області, яке розробляється ВАТ «Берестовецький спецкар'єр».

Вибір напрямків ефективного використання нової мінеральної сировини та освоєння галузей вимагає комплексного вивчення властивостей цих матеріалів, включаючи оцінку хіміко-мінерального складу і технологічних характеристик, а також аналіз потенційних споживачів в регіоні виробника. Територія розповсюдження туфів в цілому відповідає Волино-Подільській плиті; тіла туфів за площею становлять десятки і сотні квадратних кілометрів та мають потужність до 210 м. Товща вулканічних туфів, яка належить до бабинської світи волинської серії, залягає на покривах олівінових базальтів та складається переважно з бурих та зелених туфів [10].

Дослідженнями берестовецьких базальтових туфів туфу встановлено, що структура матеріалу дрібнозерниста, щільна, склувата. За хімічним складом (табл. 1) домінуючі в розрізі родовища бурі туфи відповідають натрієвим базальтам сублужного ряду і характеризуються, порівняно з менш зміненими зеленоколірними туфами, низьким вмістом  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  та підвищеною кількістю  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

Таблиця 1

Хімічний склад порід Берестовецького родовища та відходів їх видобування

Сировинні матеріали	Вміст компонентів , мас. %										
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	в.п.п
Базальт	47,32	14,13	4,53	8,89	2,25	1,21	8,48	7,02	3,14	0,93	3,23
Туф бурий	46,54	13,30	10,5	2,74	1,81	0,19	3,05	7,00	4,60	1,32	8,95
Туф зелений	47,0	13,95	7,4	4,32	1,42	0,22	7,62	7,00	3,80	0,95	6,32
Відходи видобування	46,53	13,50	7,44	5,21	1,87	0,56	6,15	7,03	3,77	1,03	6,91

Сумарний вміст легкоплавких оксидів ( $\Sigma \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ ), який визначає флюсуючу здатність мінеральної сировини, досягає 12÷18 мас. %, що дозволяє припустити ефективність застосування туфу як інтенсификатора спікання. Підвищений вміст в туфі  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$  (~ 10÷15 мас. %) свідчить про можливість його використання як мінералізуючої добавки, здатної прискорювати процеси фазоутворення при випалі виробів.

За даними рентгенофазових досліджень в неглинистій частині матеріалу ідентифіковані цеолітові мінерали, гематит кварц і польові шпати; глиниста частина представлена переважно мінералами ряду монтмориллонит-нонtronіт. Фазові перетворення, що супроводжують термообробку туфу, досліджували методом термічного аналізу. За даними ДТА встановлений наступний порядок перетворень. В інтервалі температур 20÷450 °C спостерігається ендоефект великій інтенсивності, несиметричність гілок якого дозволяє припускати накладення двох реакцій: дегідратації цеолітових мінералів і видалення конституційної води з монтморилоніту, що супроводжуються частковою перебудовою структури мінералів. Цей процес повністю завершується при 950 °C і характеризує руйнування кристалічних ґраток цеолітів і монтморилоніту. При подальшому підвищенні температури в інтервалі 1050÷1150 °C відбувається кристалізація нової фази.

При термообробці в інтервалі температур 1000÷1100 °C водопоглинання продуктів випалу туфів зменшується до 5 %, а при підвищенні до температури до 1150÷1200 °C туфи утворюють значну кількість склофази, що спричиняє активне спікання матеріалу, міцність якого на стиск сягає 25 МПа.

З використанням отриманих відомостей були розроблені три серії керамічних мас на основі глинистої сировини Верхньосироватського родовища, до складу яких вводили різні види берестовецьких туфів та відход, що утворюються при видобуванні порід. Кількість активаторів спікання та фазоутворення варіювалась в межах 10-20 мас. %. Виготовлення зразків відбувалося з пластичної технології, прийнятої на виробництві. Після випалу при 1100 і 1150 °C для отриманих зразків визначали водопоглинання, усадку, міцність на стиск і вигин, а також морозостійкість.

Результати лабораторних досліджень свідчать про те, що введення до складу клінкерних мас туфів позитивно позначається на властивостях продуктів випалу, що пояснюється утворенням розплаву, який інтенсифікує ущільнення матеріалу при випалі за рахунок реалізації механізму рідкофазового спікання. Втім такий вплив добавок не є однозначним для зразків, випалених при різних температурах. Якщо при температурі термообробки 1100 °C збільшення кількості туфової складової мас з 10 до 20 мас. % призводить до поступового зменшення водопоглинання та збільшення міцності матеріалів, з підвищенням температури випалу до 1150 °C для зразків, отриманих з використанням мас із максимальною кількістю добавки туфів,

спостерігається високотемпературна деформація, яка виявляється в оплавленні матеріалу, збільшенні його поруватості та зниженні показників міцності. Результати експерименту ілюструють діаграми, представлені на рис.1.

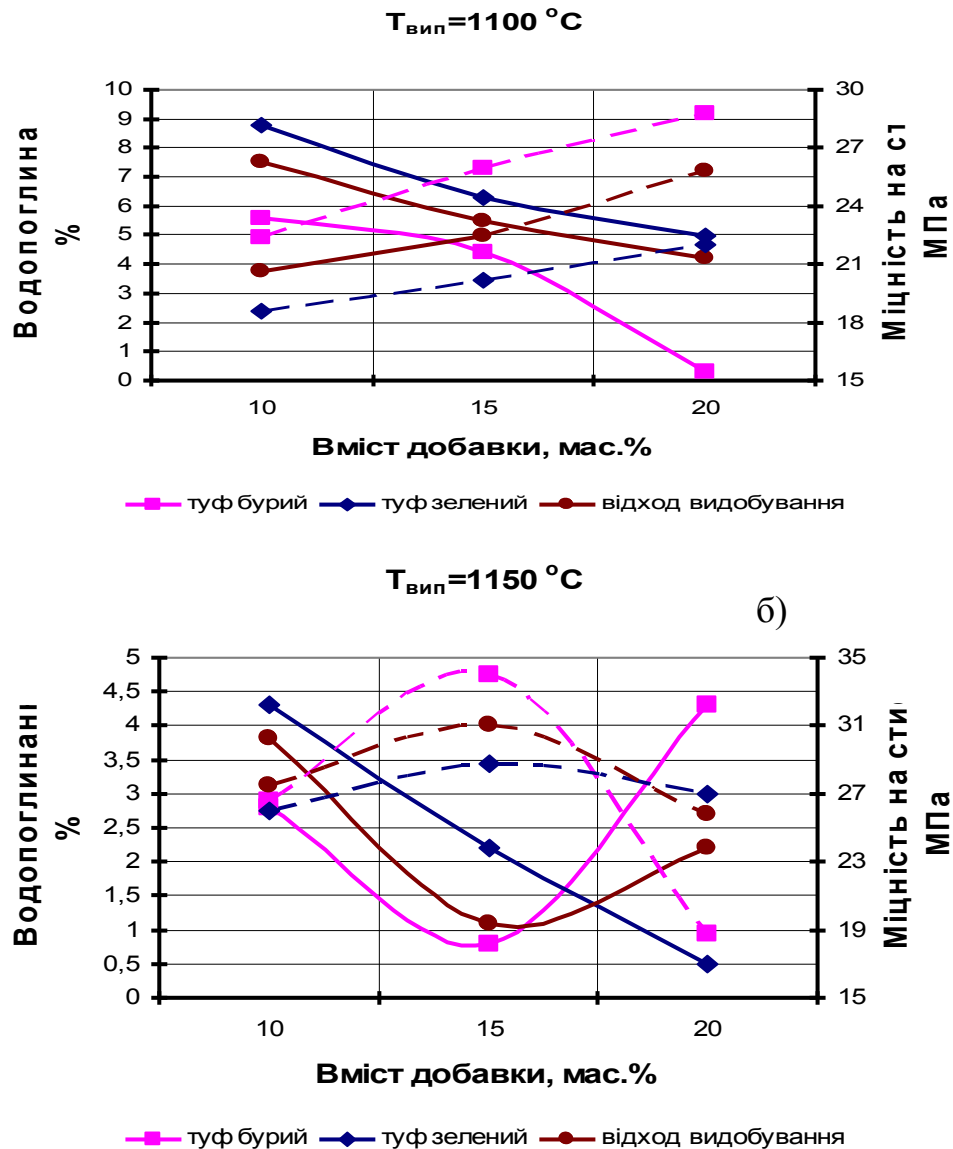


Рис. 1 Залежності водопоглинання та міцності на стиск зразків, випалених при  $1100^{\circ}\text{C}$  (а) та  $1150^{\circ}\text{C}$  (б), від вмісту добавки

Результати досліджень вказують на те, що для отримання високоміцного клінкерного матеріалу на основі неспікливої глинистої сировини Верхньосируватського родовища при частковій заміні глинистих матеріалів туфами або відходами їх видобування температура випалу клінкерних виробів може бути знижена до  $1100^{\circ}\text{C}$ , а інтервал спікання розширений до  $75^{\circ}\text{C}$ . Це пояснюється прискоренням процесів спікання та фазоутворення за участі розплаву, що утворюється в присутності базальтових туфів. Отримані залежності основних

властивостей клінкерних виробів від вмісту туфової складової у складі керамічних мас дозволили встановити, що оптимальний вміст зеленого туфу або відходу видобування базальтових туфів становить 20 мас %, тоді як кількість добавка бурого туфу має бути обмежена 15 мас.%. Виконання цих рекомендацій дозволяє отримати клінкерні керамічні вироби, властивості яких задовольняють вимоги ДСТУ Б В.2.7.245:2010 «Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови» [11].

Поліпшенню властивостей клінкерної кераміки сприяє формування при термообробці кристалічних новоутворень, які за даними рентгенофазових досліджень продуктів випалу ідентифіковані як муліт, анортит, діопсид та гематит. Слід зазначити, що застосування відходів видобування берестовецьких туфів у складі керамічних мас забезпечує отримання при температурі 1100 °С керамічного клінкеру з комплексом високих експлуатаційних властивостей (водопоглинання  $W = 4,2\%$ , міцність на стиск  $\sigma_{ст} = 25,5$  МПа, міцність на згин  $\sigma_{зг} = 4,4$  МПа, морозостійкість F150).

### **Висновки**

Результати проведених досліджень дозволили встановити, що базальтові туфи та відходи їх видобування є активним спікаючим і мінералізуючим компонентом керамічних мас, призначених для виробництва клінкерної кераміки з температурою випалу 1100 °С. Заміна частини глинистої сировини туфом або відходом його видобування спричиняє утворення розплаву, що призводить до інтенсифікації процесів спікання та фазоутворення, внаслідок чого поліпшуються експлуатаційні характеристики клінкерних керамічних матеріалів. На основі аналізу результатів лабораторних досліджень видано науково-обгрунтовані рекомендації щодо кількісного вмісту туфів та відходів їх видобування у складі мас, а також технологічних параметрів виготовлення клінкерної цегли.

Широке впровадження практики використання гірничопромислових відходів у технології клінкерних керамічних матеріалів, як однієї з найбільш матеріаломістких, сприятиме комплексному використанню природних ресурсів, що є одним з основних умов раціонального природокористування.

### **Бібліографічний список**

- 1 Состояние и перспективы развития промышленности строительных материалов // Строительные материалы. 1999. - № 9.- С. 3-6.
- 2 Терехов, В.А. О некоторых тенденциях развития промышленности строительных материалов // Строительные материалы. 2001.- № 1.- С. 5 -12.

3 Кашпер, И.Ж. Разработка составов масс с использованием местных видов сырья Житомирской и Закарпатской областей // Пр-сть строит, материалов. Сер.5. Керамическая промышленность. Экспресс-обзор. М.: ВНИИЭСМ, 1990.- Вып.5.- С.11 - 16.

4 Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М.: изд. АН СССР, 1955. 479 с.

5 Карахиниди С.Г. Керамический кирпич полусухого прессования из местных глин и базальтовой породы // Строительные материалы. — 1991. № 11.-С. 11-12.

6 Кутателадзе К.С. Трахит как пламень в производстве плиток для внутренней облицовки стен / К.С. Кутателадзе, Г.Г. Гаприндашвили, Р.И. Девидзе // Пр-сть строит, материалов. Сер. 5, Керамическая пр-сть. М.: ВНИИЭСМ, 1980. - Вып.4. - С. 6.

7 Шильцина А.Д. Использование кальцитсодержащих туфов для получения облицовочных керамических плиток / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Изв. вузов. Строительство. -1999. № 8. - С. 46-49.

8 Федоренко Е.Ю., Рыщенко М.И., Присяжная Л.В. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІ вогнетривів ім. А.С.Бережного». – Харків: ПАТ «УкрНДІВ» ім. А.С.Бережного. – 2011. – № 111. – С. 119– 207.

9 Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація : ДСТУ Б.В.2.7-60-97. – [Введ. в действ. 1997-03-11].– Київ: Держкоммістобудування України, 1997.– 12 с.

10 Мельничук В.Г., Матеюк В.В. Туфи Волино-Поділля як новий вид мінеральних ресурсів // Проблеми раціонального використання, охорони і відтворення природно-ресурсного потенціалу України. – Чернівці. – 2000. – С. 133-134.

11 Вироби керамічні клінкерні. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7.245:2010. – [Чинний від 2011-09-01]. - К. : Мін-во регіонального розвитку та будівництва України, 2011. – 31 с.